

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-036702

(43)Date of publication of application : 10.02.1994

(51)Int.Cl.

H01J 29/02  
C21D 9/46  
H01J 9/14  
// C23C 30/00

(21)Application number : 04-213309

(71)Applicant : TOYO KOHAN CO LTD

(22)Date of filing : 16.07.1992

(72)Inventor : NOMURA GIICHIRO  
YUGAI OSAMU

## (54) RAW MATERIAL FOR INNER SHIELD AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide a raw material for an inner shield capable of omitting the blackening treatment process by a user and excellent in the magnetic characteristic and rust resistance by forming a diffusion layer of nickel-iron and a nickel layer having the specific thickness on one or both faces of a steel plate having the specific surface roughness.

CONSTITUTION: The surface roughness of an aluminum killed steel plate is set to 0.2-2.0 $\mu$ mRa by the cold rolling process. A diffusion layer of nickel-iron and a nickel layer having the thickness of 0.1-5.0 $\mu$ m are formed on one or both faces, then it is annealed to obtain a raw material for an inner shield. The inexpensive raw material excellent in corrosion resistance and capable of omitting the blackening treatment process is obtained.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 29.06.1994

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2762328

[Date of registration] 27.03.1998

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-36702

(43)公開日 平成6年(1994)2月10日

(51)IntCl <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 J 29/02	D			
C 2 1 D 9/46	E			
H 0 1 J 9/14	A	7354-5E		
// C 2 3 C 30/00	B			

審査請求 未請求 請求項の数3(全 6 頁)

(21)出願番号	特願平4-213309	(71)出願人	390003193 東洋鋼板株式会社 東京都千代田区霞が関1丁目4番3号
(22)出願日	平成4年(1992)7月16日	(72)発明者	野村 義一郎 山口県下松市大字末武下1276番地の9
		(72)発明者	湯蓋 修 山口県下松市大字河内す通り634番地の55
		(74)代理人	弁理士 太田 明男

(54)【発明の名称】 インナーシールド用素材およびその製造法

(57)【要約】

【目的】 ユーザーの黒化処理工程を省略し、且つ、磁気特性および耐錆性にすぐれたインナーシールド用素材およびその製造法を提供する。また、メッキ工程での通板の容易化、および焼鈍時のニッケルメッキ鋼板の密着防止化を図ったインナーシールド用素材の製造法を提供する。

【構成】 特定の表面粗さを有するアルミキルド冷延鋼板の片面または両面に、ニッケル-鉄の拡散層が存在し、さらにその上にニッケル層が存在するインナーシールド用素材。メッキ後に焼鈍をすることによって、結晶粒の調整をし、磁気特性を大幅に改善したインナーシールド用素材を製造する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 表面粗さが $0.2\mu\text{mRa}\sim 2.0\mu\text{mRa}$ であって、片面または両面にニッケル-鉄の拡散層および厚み $0.1\mu\text{m}\sim 5.0\mu\text{m}$ のニッケル層が存在するインナーシールド用素材。

【請求項2】 アルミキルド冷延鋼板の表面粗さを $0.2\mu\text{mRa}\sim 2.0\mu\text{mRa}$ に形成する冷間圧延工程と、前記冷延鋼板の片面または両面に、厚み $0.1\mu\text{m}\sim 5.0\mu\text{m}$ のニッケル層を形成する表面処理工程と、前記冷延鋼板を焼鈍する工程とを含むインナーシールド用素材の製造法。

【請求項3】 一次冷間圧延工程とアルミキルド冷延鋼板を $550^{\circ}\text{C}\sim 680^{\circ}\text{C}$ で焼鈍する工程と、前記焼鈍後の冷延鋼板を表面粗さを $0.2\mu\text{mRa}\sim 2.0\mu\text{mRa}$ に形成する二次冷間圧延工程と、前記冷延鋼板の片面または両面に、厚み $0.1\mu\text{m}\sim 5.0\mu\text{m}$ のニッケル層を形成する表面処理工程と、前記冷延鋼板を再焼鈍する工程とを含むインナーシールド用素材の製造法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分解】本発明は、カラーTV受像管内に配設されるインナーシールド用素材の製造法に関し、特にユーザーでの黒化処理工程を省略し、且つ磁気特性及び耐錆性に優れたインナーシールド用素材の製造法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】カラーTV受像管に配設される磁気遮蔽材は、電子ビームの地磁気による偏向影響を防止するためにブラウン管の内部（インナーシールド材）もしくは外部（アウターシールド材）に配設されている。そのため磁気遮蔽材には、高透磁率や低保磁力等の磁気特性が要求されるのは当然であるが、その他放熱性や製造工程中での耐錆性等の特性も併せて要求される。このための従来技術としては、例えば、特公昭64-1894号公報（以下前者という。）では、インナーシールド用素材としてNiまたはCrメッキ鋼板を用い、カラー受像管製造工程中の熱工程に於いて、黒化被膜を形成することを特徴とするカラー受像管の製造法について述べられている。但し、これはあく迄もカラー受像管の製造法であり、インナーシールド用素材の製造法には触れていない。

【0003】また、特開平2-228466号公報（以下後者という。）では、インナーシールド用素材製造工程中の連続焼鈍ラインで、酸化性ガスと非酸化性ガスを用いて、薄鋼板表面にFeO主体の黒化皮膜を形成する方法が述べられている。この方法によれば、カラー受像管メーカーサイドで実施されているいわゆる黒化処理工程の省略が可能であるとしている。

【0004】前者は、NiまたはCrメッキ鋼板を使用することにより、従来のメッキなし薄鋼板（＝冷延鋼

板）の黒化処理工程省略が可能であることを示唆しており、実際極薄Crメッキ鋼板がインナーシールド用に一部で使用されている。しかし、前者に記載の極薄Crメッキ鋼板は通常、焼鈍→調質圧延→メッキという工程を経て製造され、調質圧延で焼鈍後の結晶粒に歪が加わり、どうしても磁気特性が劣るという欠点があった。この磁気特性は、素材製造工程を変更して、焼鈍→メッキという工程を採れば改善される。しかし焼鈍後のメッキ工程においては次のような困難があつて今まで行われていなかった。即ち、メッキライン通板前の素材は極薄（通常、板厚 $0.15\text{mm}$ が専ら使用されている。）であり、且つ焼鈍工程後であることから軟質化しており、メッキライン通板時、素材にいわゆる”絞り”を生じ、通板が全く不可能になったり、よしんば通板出来たとしても形状が悪くなり、インナーシールド用としては使用出来ないという問題点がある。

【0005】一方、後者は磁気特性の面では前者に比較し有利な製造方法と考えられる。後者における黒化皮膜形成は連続焼鈍炉により次のようにおこなわれる。すなわち、

①昇温過程：酸化性ガスでFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>を形成→②均熱過程：非酸化性ガス中Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>をFeOに変態させる→③冷却過程：非酸化性ガス中で急冷し、FeO主体の黒化皮膜を形成するという連続した3つの異なる熱処理を行われる。これは、Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>の密着力が劣るので、FeOへの変態により改善し、カラー受像管メーカーの黒化工程を省略可能ならしめる新しい技術である。しかし、後者には次の2点、即ち、

①加工に耐える黒化膜を形成すべくヒートパターンおよび雰囲気を厳密に制御しなければならない。  
②厳密に制御された範囲で製造しFeO主体の黒化膜を形成させる、旨述べられており、密着性の悪いFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>が一部形成されるおそれがある。

また、後者の発明は製造条件の厳密なコントロールが不可欠であり、しかも密着性の悪いFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>が形成されている可能性があり、製造面、品質保証面で問題があると考えられる。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の課題は、前記従来技術の問題点に鑑み、ユーザーの黒化処理工程を省略し、且つ、磁気特性および耐錆性にすぐれたインナーシールド用素材およびその製造法を提供することにある。また、メッキ工程での通板の容易化、および焼鈍時のNiメッキ鋼板の密着防止化を図ったインナーシールド用素材の製造法を提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成するため、本発明は特定の表面粗さを有するアルミキルド冷延鋼板の片面または両面に、ニッケル-鉄の拡散層が存在し、さらにその上にニッケル層が存在するインナーシー

ルド用素材を提供する。また、低炭素アルミキルド鋼を、酸洗→冷間圧延→Niメッキ→焼鈍の工程を経てインナーシールド用素材を製造する。即ち、メッキ後に焼鈍をすることによって、結晶粒の調整をし、磁気特性を大幅に改善したインナーシールド用素材を製造する。また、Niメッキ前に冷間圧延をし、Niメッキ工程での通板を容易にして、且つ、焼鈍工程でのNiメッキ鋼板の密着防止を図る。さらに請求項3の発明では、酸洗→一次冷間圧延→焼鈍→二次冷間圧延→Niメッキ→再焼鈍の各工程を経てインナーシールド用素材を製造する。即ち、冷間圧延工程間に一度焼鈍を行うことにより、より磁気特性を向上させる。

【0008】即ち、本発明は表面粗さが $0.2\mu\text{mRa} \sim 2.0\mu\text{mRa}$ であって、片面または両面にニッケル-鉄の拡散層および厚み $0.1\mu\text{m} \sim 5.0\mu\text{m}$ のニッケル層が存在するインナーシールド用素材、アルミキルド冷延鋼板の表面粗さを $0.2\mu\text{mRa} \sim 2.0\mu\text{mRa}$ に形成する冷間圧延工程と、前記冷延鋼板の片面または両面に、厚み $0.1\mu\text{m} \sim 5.0\mu\text{m}$ のニッケル層を形成する表面処理工程と、前記冷延鋼板を焼鈍する工程とを含むインナーシールド用素材の製造法、および一次冷間圧延工程と、アルミキルド冷延鋼板を $550^{\circ}\text{C} \sim 680^{\circ}\text{C}$ で焼鈍する工程と、前記焼鈍後の冷延鋼板を表面粗さを $0.2\mu\text{mRa} \sim 2.0\mu\text{mRa}$ に形成する二次冷間圧延工程と、前記冷延鋼板の片面または両面に、厚み $0.1\mu\text{m} \sim 5.0\mu\text{m}$ のニッケル層を形成する表面処理工程と、前記冷延鋼板を再焼鈍する工程とを含むインナーシールド用素材の製造法、によって構成される。

【0009】

【作用】以下、請求項2と請求項3に分けて具体的に各工程を説明する。

請求項2について

【酸洗】ホットコイルスケールを酸液中で除去する工程である。酸としては硫酸、塩酸が使用される。なお、スケール除去を促進するため、ライン入側に設置したスケール・ブレーカー等により表面スケールに亀裂を入れる方法も併せて用いられる。

【0010】【冷間圧延】連続冷間圧延機により、熱延コイルをおよそ目的に応じた板厚まで冷間圧延する。また表面ダルロールを用いることにより、冷間圧延時に鋼板表面をダル化し、表面粗さを調整する。ここでのロールからの転写率はおよそ $10 \sim 20\%$ である。圧延油はパーム油を使用し、板厚、表面欠陥、形状に注意する。他に鯨油、牛脂をベースとした合成油等も圧延油として使用可能である。また圧延後は、圧延油を除去するためオルソけい酸ソーダ等の液中で電解脱脂（クリーニング）を行う。脱脂能力を高める目的で界面活性剤を添加する。なお、脱脂能力を向上させるため、電解は浴中の鋼板を一方の電極として $\text{H}_2$ および $\text{O}_2$ を鋼板表面に発生させ、表面に付着している圧延油を機械的に分離除去

することも有効である。

【0011】【調質圧延】本発明では、冷間圧延工程で表面粗さを調整することもできるが、冷間圧延後に表面粗さの調整を行う目的で調質圧延を行ってもよい。通常、表面処理鋼板製造工程での調質圧延は、焼鈍後にひき続いて行われ、①腰折れやストレッチャー・ストレインの発生の防止、②形状の平坦化、③表面粗度の付与等を目的としている。圧下率は、一般に $0.5 \sim 3\%$ 程度の非常に軽い冷間圧延で、圧延油は使用せず、乾式で圧延する。しかし本発明では、焼鈍工程後に調質圧延を行うのではなく、冷間圧延→クリーニング後調質圧延を行い、表面をダル化することにより、焼鈍工程での焼鈍密着防止、表面底発生の防止を図る。

【0012】【Niメッキ】Niメッキ前の原板を脱脂→酸洗により表面の清浄化と活性化を行った後、Niメッキを施す。本発明において、Niメッキを施すのは、Niメッキが耐錆性にすぐれ、且つ、鋼板自体が有する磁気特性にも悪影響を与えないためである。またNiメッキを施してある鋼板は、カラーTV受像管製造メーカー（ユーザー）での黒化処理工程を省略することが出来るという大きなメリットが有るからである。Niメッキは通常ワット浴と称される硫酸ニッケル浴を用いるが、その他塩化ニッケル浴、スルファミン酸浴等の通常Niメッキ浴として用いられている浴であれば使用できる。但し、本発明におけるNiメッキは、従来Niメッキ鋼板として使用されているものよりメッキ厚みは薄くて足りる。Niアノードはニッケルペレットをチタン製バスケットに入れ、化学繊維のアノードバッグでチタンバスケットを包み、スライムやスラッジが浴中懸濁物となるのを防止するのがよい。また、メッキ浴中に懸濁物が存在すると共析により突起状の表面欠陥やメッキ層にピンホールを発生するので、メッキ浴は常時循環濾過する。耐食性を満足させるためにはメッキ付着量は多い方が好ましいが、上記工夫により少量目付量でも十分な耐食性が得られる。したがってNiメッキ付着量の下限は $0.1\mu\text{m}$ とし、上限は経済的観点から $5.0\mu\text{m}$ とする。

【0013】【焼鈍】焼鈍工程ではNiメッキした鋼板を箱形焼鈍により、鋼板の再結晶および結晶粒成長を図り、磁気特性向上させる。炉内には $\text{H}_2$ 、 $\text{N}_2$ ガスを流入し、Niメッキの酸化変色を防ぐ。熱処理条件は $580^{\circ}\text{C} \sim 620^{\circ}\text{C}$ ぐらいでおよそ $5 \sim 8$ 時間程度が必要である。この工程は、冷延により繊維状に伸ばされた圧延組織を焼鈍により再結晶、粒成長させることにより、最大透磁率 $\mu\text{m}$ を高くし、保持力 $H_c$ を小さくする。また、この熱処理により、Niメッキ層の再結晶、Fe-Ni拡散相が生じ、Niメッキ層の靱性、密着性、耐食性の向上も図る。なお、焼鈍温度、時間の適正選択、前述の冷間圧延または調質圧延による表面ダル化およびコイル巻き取りテンション調整等を行い、焼鈍工程における鋼板同士の密着防止を図る。

## 【0014】請求項3について

基本的には請求項2の工程と同じであるが、請求項3の発明では、冷間圧延工程間で焼鈍をし、さらにNiメッキのあとに再焼鈍をする点に相違がある。すなわち、酸洗→一次冷間圧延→焼鈍→二次冷間圧延→Niメッキ→再焼鈍の各工程を経てインナーシールド用素材を製造する。したがって、請求項3の説明は前記相違点のみについて説明する。

【0015】〔一次冷間圧延〕基本的には、前記請求項2の冷間圧延と同じである。異なる点は最終厚みよりおよそ20～50%厚めの板厚に仕上げる点である。

【0016】〔焼鈍〕請求項3の発明では、冷間圧延工程間に一度焼鈍をする。ここで焼鈍を行う理由は、後工程の二次冷間圧延→（場合により調質圧延をすることもある）と関係がある。即ち、二次冷間圧延工程前に焼鈍を行い再焼鈍前の冷間圧延での圧延率を小さくし、再焼鈍工程で結晶をより大きく成長させ、磁気特性を良くするためである。

【0017】〔二次冷間圧延〕本工程で最終板厚にまで仕上げる点で請求2と相違するが、他の点は同じである。但し、本工程後の形状、板厚は製品の品質に直結するので、圧延中においては、形状、板厚に注意を払う必

要がある。

【0018】〔再焼鈍〕また請求項3の発明では、再焼鈍をする。請求項2においては、熱延コイル2.3mmを冷間圧延により、製品厚0.15mmに仕上げると、圧下率はおおよそ93.5%になり、高圧下率となる。圧下率が高いと、焼鈍後の結晶粒は小さくなり、ひいては磁気特性も悪くなる。従って、請求項3では、焼鈍→二次冷間圧延工程を付加することにより、再焼鈍前の圧下率を低くして、およそ20～50%とすることにより再結晶粒の粗大化を図った。請求項3は請求項2に比較し、焼鈍→二次冷間圧延工程が付加されているが、これは最終焼鈍前の冷間圧延の圧下率を小さくして、再焼鈍後の結晶粒（最終製品の結晶粒）を大きくするため、の一連の工程である。なお、使用する焼鈍炉や雰囲気ガス等は請求項2と同じである。

## 【0019】

## 【実施例】

## (1) 成分

表1に示した成分の低炭素アルミキルド鋼を用いて下記の工程でインナーシールド材を製造した。

## 【0020】

## 【表1】

成分	C	S i	S	M n	P
実施例	0.0045	0.005	0.005	0.24	0.013

## 【0021】(2) 製造工程

〔酸洗〕熱硫酸を用いホットコイルスケールを除去した。またスケール除去を容易にするためライン入側に設置したスケール・ブレーカーにて表面スケールに亀裂を入れた。

【0022】〔冷間圧延〕連続冷間圧延機により、およそ2.3mmの熱延コイルをおおよそ0.15mmぐらいにまで冷間圧延した。圧延油はパーム油を使用し、板厚、表面欠陥および形状に注意した。

【0023】〔クリーニング〕圧延油除去のため、オルソけい酸ソーダ等の液中で電解脱脂を行った。液温は80～100℃で、脱脂能力を高める目的で界面活性剤を添加した。

【0024】〔調質圧延〕圧下率0.5%程度の圧延をおこなった結果、いくつかの表面粗さの鋼板を得た。この結果を表2に示す。本発明の範囲内の表面粗さを有する場合は、焼鈍時における密着は全く生じなかった。ちなみに比較例に示す表面粗さの小さな鋼板では密着が生じた。

【0025】〔Niメッキ〕下記のような条件でいくつかのNiメッキ厚のサンプルを作成した。

Niメッキ浴組成

NiSO<sub>4</sub>・6H<sub>2</sub>O:300g/l, NiCl<sub>2</sub>・6H<sub>2</sub>O:45g/l

ほう酸:40g/l, 界面活性剤:0.5mg/l

pH:4.3, 電流密度:5A/dm<sup>2</sup>, 浴温:55℃, 電気量:77クーロン

【0026】〔耐食性評価〕Niメッキ後の表面処理鋼板の耐食性を次のように評価し、その結果を表2に示す。耐食性評価のためのサンプル前処理は次のようにした。すなわちトリクロルエタンで洗浄し、乾燥→熱処理（空焼450℃×10分）を行ったものをサンプルとした。このサンプルを恒温恒湿槽で、湿度95%中で、90℃×40時間保持し、サンプル表面の錆発生状態を目視で評価した。表2中◎は耐食性が極めて優れている場合を示し、○は従来品と同等程度の耐食性を示す場合であり、×は従来品よりも耐食性が劣っている場合を示す。本発明の範囲内厚みのNiメッキをしたものはいず

れも優れた耐食性を示した。

【0027】〔焼鈍〕620℃×6時間の熱処理条件で箱焼鈍を行った。雰囲気ガスは5.5% H<sub>2</sub>+94.5% N<sub>2</sub>を用いた。

【0028】〔磁気特性評価〕焼鈍後の鋼板の磁気特性評価を簡易エプスタイン法(H<sub>m</sub>=100e)を用いて行った。その結果を表2に示す。ここで簡易エプスタイン法とは、電気鋼板試験方法(JIS C 2550)に準拠した磁化特性測定法である。サンプルは、10m

m×100mmで、圧延平行方向2枚、直角方向2枚を簡易エプスタイン試験枠にセットし、B-Hヒステリシス曲線を測定し、残留磁気B<sub>r</sub>、保磁力H<sub>c</sub>、最大透磁率(μ<sub>m</sub>)を求めた。なお、測定には理研電子(株)製の簡易エプスタイン測定装置を用いた。表2に示すように、本発明実施例の材料は優れた磁気特性を示した。

【0029】

〔表2〕

サンプル No	表面粗さ		Niメッキ		磁気特性		
	表面粗さ Ra(μm)	焼鈍時の密着	厚み (μm)	耐食性 評価	B <sub>r</sub> (KG)	H <sub>c</sub> (Oe)	最大透磁率 (μ <sub>m</sub> )
1	0.21	○	0.42μm	◎	12.1	1.29	4215
2	0.28	○	1.00	◎	12.5	1.31	4307
3	0.42	○	0.10	○	12.9	1.34	4316
4	0.44	○	0.20	◎	12.8	1.30	4382
5	0.47	○	2.50	◎	12.0	1.34	4022
6	0.56	○	5.00	◎	12.1	1.33	4271
9	0.10	×	0.20	◎	12.3	1.36	4311
10	0.18	×	0.10	◎	12.4	1.38	4298
11	0.45	○	0.08	×	6.9	2.30	1605
12	0.46	○	0.05	×	6.7	2.31	1593
本発明 実施例					比較例		

【0030】〔請求項3の実施例〕請求項3の実施例を表3に示す。一次冷間圧延後に焼鈍をすることによって、二次冷間圧延で表面粗さをより大きくすることが出来、Niメッキ後の再焼鈍での密着防止が完全になる。また焼鈍を二度することにより磁気特性も向上する。

【0031】

〔表3〕

サンプル No	焼鈍 温度	表面粗さ		焼鈍時 の密着	Niメッキ		磁気特性			
		Ra(μm)			厚み (μm)	耐食性 評価	Br (KG)	Hc (Oe)	最大透磁率 (μm)	評価
7	550	0.70		○	0.22	◎	10.1	0.94	5025	◎
8	680	2.06		○	1.37	◎	10.3	0.97	4980	◎
本発明										

【発明の効果】本発明は上記のように構成したので、本発明範囲内の表面粗さを有する鋼板は、焼鈍時における密着は全く生ぜず、優れたインナーシールド用素材として用いることが出来る。また、本発明のNiメッキを施した鋼板は耐食性が極めて優れているので、カラー受像管メーカーサイドで実施されているいわゆる黒化処理工程の省略が可能であり、安価なインナーシールド用素材を提供出来る。さらに、本発明のインナーシールド用素材は優れた磁気特性を示す。